

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

POWERED BY **Dialog**

---

**METHOD AND APPARATUS FOR HIGH-ACCURACY ANALYSIS OF TRACE ELEMENT IN METAL****Publication Number:** 11-316220 (JP 11316220 A), November 16, 1999**Inventors:**

- YASUHARA HISAO
- SHIMURA MAKOTO
- ABIKO KENJI
- MORIMOTO YUKITOSHI

**Applicants**

- KAWASAKI STEEL CORP
- ABIKO KENJI
- NIPPON ANALYST KK

**Application Number:** 11-049896 (JP 9949896), February 26, 1999**Priority:**

- 62265 [JP 9862265], JP (Japan), February 26, 1998

**International Class:**

- G01N-033/20
- G01N-001/28
- G01N-001/32
- G01N-031/00

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a method and an apparatus in which a trace element in a metal can be analyzed simply, quickly, with high accuracy and with high reliability by a method wherein an inert-gas sputtering treatment is executed to the surface of a sample inside a preliminary treatment chamber in an inert-gas atmosphere and a contamination on the surface of the sample is removed.

**SOLUTION:** An inert-gas sputtering treatment is executed to the surface of a sample 2 inside a preliminary treatment chamber 4 in an inert-gas atmosphere, and a contamination part on the surface of the sample 2 is removed. Argon is used as an inert gas. The sample 2 is set as the side of a cathode, and the inside wall 5 on preliminary treatment chamber 4 is used as an anode. The argon which is ionized by a glow-discharge sputtering operation under a decreased pressure is made to collide with the surface of the sample 2 at high speed, and the sputtering treatment is executed. The sample 2 whose surface contamination is removed by the sputtering treatment is moved directly to a reaction chamber 15. That is to say, the sample 2 is shifted to the reaction chamber 15 without being brought into contact with the air or the like. In the reaction chamber 15, the sample 2 is heated or reacted in the flow of a carrier gas. A trace element is gasified, and it can be detected by a detecting device 32 so as to be determined

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-316220

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 33/20

識別記号

1/28

1/32

31/00

F I

G 0 1 N 33/20

1/32

31/00

L

J

B

Y

L

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-49896

(22) 出願日 平成11年(1999) 2月26日

(31) 優先権主張番号 特願平10-62265

(32) 優先日 平10(1998) 2月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(71) 出願人 594208536

安彦 兼次

宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9号

(71) 出願人 591121959

日本アナリスト株式会社

東京都品川区西五反田3-9-23

(74) 代理人 弁理士 白木 大太郎 (外1名)

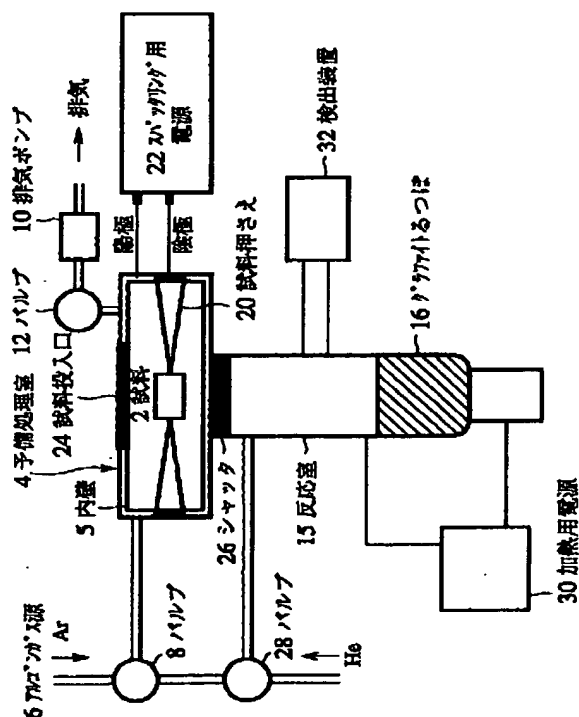
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属中微量元素の高精度分析方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 金属中微量元素を簡便、迅速しかも高精度で信頼性高く分析できる手段、特に試料調整段階で生ずる表面汚染を除去し、その状態で分析しうる手段を提供する。

【解決手段】 金属中微量元素の分析方法を、不活性ガス雰囲気の前備処理室内において試料表面に不活性ガススパッタリング処理を施して該試料のほぼ全表面の汚染部をほぼ同時に除去する段階と、前記スパッタリング処理終了後の試料を直接反応室に移して微量元素を定量する段階とを有してなるものとする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気の子備処理室内において、試料表面に不活性ガススパッタリング処理を施して該試料のほぼ全表面の汚染部をほぼ同時に除去する段階と、前記スパッタリング処理終了後の試料を直接反応室に移して微量元素を定量する段階と、を有することを特徴とする金属中微量元素の高精度分析方法。

【請求項2】 不活性ガススパッタリング処理は、試料を導電性試料押さえによって点支持して行うことを特徴とする請求項1記載の金属中微量元素の高精度分析方法。

【請求項3】 微量元素は鉄鋼中の酸素、窒素、炭素あるいは硫黄であることを特徴とする請求項1または2記載の金属中微量元素の高精度分析方法。

【請求項4】 試料の表面汚染部を不活性ガススパッタリングにより除去する予備処理室と、該予備処理室において表面汚染部を除去された試料中の微量元素をガス化する反応室と、該反応室から導かれるガスを分析定量する検出装置とからなり、

前記予備処理室は、上部に開閉自在の試料投入口、下部に前記反応室に通ずる開閉自在のシャッターを具備してなり、かつ、スパッタリング用電源、不活性ガス源が接続されていることを特徴とする金属中微量元素の高精度分析装置。

【請求項5】 予備処理室は、試料を点支持し陰極側に維持する試料押さえと、陽極側に維持される内面壁とを有してなることを特徴とする請求項4記載の金属中微量元素の高精度分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属中微量元素の高精度分析方法および装置に係り、特に鉄鋼中の酸素、窒素、炭素及び硫黄を、従来の分析方法および装置に比し、簡便迅速にしかも高精度で定量できる分析方法および装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属中の微量元素、特に鉄鋼中の酸素、窒素、炭素及び硫黄は延性や加工性などの材料特性に大きな影響を及ぼすために、正確な定量分析が必要である。特に近年、鋼の高純度化に伴い鉄鋼中のこれらの微量元素が重要視されるようになり、その高精度でしかも迅速簡便な分析方法および分析装置が求められている。

【0003】しかし、鋼の高純度化が進むに従い、その正確な分析には分析前に試料表面の汚染部を確実に除去することが極めて重要となってきている。たとえば、酸素分析の場合、表面に吸着した有機物や炭酸ガス、大気等の周辺雰囲気による表面酸化物をあらかじめ除去しないと正確な分析値を得られない。そのため、近年の鉄鋼中の微量酸素分析法として用いられる不活性ガス融解-赤外線吸収法においては、試料表面の汚染部除去の前処

理法として、酸等を用いた電解研磨法や化学研磨法が報告されている。

【0004】例えば、特開昭60-18759号公報には、鋼中酸素を分析するための供試料を反応管内に収容せしめると共に、該反応管内に還元性ガスを通入させ、該還元性ガス雰囲気において500℃以上に加熱し前記供試料表面を還元処理することを特徴とする鋼中酸素分析供試料の前処理法が開示されている。

【0005】しかし、上記方法によって表面付着汚染を除去しても、前処理の時点から分析計で測定するまでの間に、試料洗浄等による試料表面汚染もしくは再酸化などにより試料表面が再度汚染されるため、ppmレベルもしくはそれ以下の定量分析に誤差が生ずる。特に清浄な鉄の表面は、雰囲気の吸着や酸化が瞬時に起り易く、汚染部の除去対策が強く望まれている。

【0006】この問題を解決するため、特開平3-150462号公報には、鉄鋼中の微量酸素を加熱抽出して測定する際に前処理として試料の電解研磨を行なう方法において、酸素量測定前に1200℃以上1400℃以下の温度で予備加熱を行なうことを特徴とする鉄鋼の微量酸素分析方法が、特開平6-148170号公報には、鉄鋼試料表面をグラインダー、ヤスリ等で研削後、該試料中の微量酸素を加熱抽出して測1400℃以下の温度で予備加熱を行なうことを特徴とする鉄鋼中の微量酸素分析方法が開示されている。

【0007】また、日本鉄鋼協会誌、CAMP-I S I J V o l . 5 ( 1 9 9 2 ) - 4 4 0 には、表面付着炭素を450℃×10分の加熱により除去する方法が開示されており、また、特開平8-211043号公報には金属中の炭素分析試料を試料台に載せ、処理容器中で低圧力の清浄なガスのもとで放電によりスパッターで試料表面の汚染を取り除き、そのまま分析装置に移送して微量元素の分析を行う方法が開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平3-150450号公報記載の方法は、単に電解研磨液の残存による表面酸素を除くのみで電解研磨後の表面に形成された酸化層を除去することができず、また、特開平6-148170号公報記載の方法は、グラインダー研削の際に形成された表面酸素化物をるつぼのCとの反応によって還元除去するものであるが、試料溶解前は還元反応が起りにくく、仮に起きてもるつぼに接触する部位のみに限定され、試料表面全体の還元反応による汚染除去を期待することができないという問題がある。さらに、表面付着酸素を450℃×10分の加熱により除去する方法は低温加熱時の有機物のグラファイト化および鋼中最表面層の脱炭ににより分析精度が低下するという問題が残っている。

【0009】一方、特開平6-148170号公報記載の方法には、上記のような問題はないが、試料台に載せ

られた試料の裏面清浄にするには試料台上で試料を回転あるいは反転しなければならず、操作が複雑になり様な表面汚染の除去が困難になるとともに、迅速な処理ができないという問題がある。

【0010】本発明は、上記金属中微量酸素の分析方法ならびに装置についての従来技術の欠点に鑑み、金属中微量元素を簡便、迅速しかも高精度で信頼性高く分析できる手段を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、金属中微量元素の分析方法を、不活性ガス雰囲気中の予備処理室内において、試料表面に不活性ガススパッタリング処理を施して該試料のほぼ全表面の汚染部をほぼ同時に除去する段階と、前記スパッタリング処理終了後の試料を直接反応室に移して微量元素を定量する段階とを有することとするものである。また、その際、不活性ガススパッタリング処理は試料を導電性試料押さえによって点支持して行うことを好適とし、金属中微量元素分析の一層の高精度化、迅速化を図るものである。

【0012】また、本発明は、上記金属中微量元素の分析装置を、試料の表面汚染部を不活性ガススパッタリングにより除去する予備処理室と、該予備処理室において表面汚染部を除去された試料中の微量元素をガス化する反応室と、該反応室から導かれるガスを分析定量する検出装置とからなるものとし、かつ、前記予備処理室は、上部に開閉自在の試料投入口、下部に前記反応室に通ずる開閉自在のシャッターを具備してなり、かつ、スパッタリング用電源、不活性ガス源が接続されているものとするものである。さらに上記装置において、予備処理室は、試料を点支持し、陰極側に維持する試料押さえと、陽極側に維持される内面壁とを有してなることを好適とし、確実に前記分析方法が高精度で行われるようにするものである。なお、本発明は、特に、鉄鋼中の酸素、窒素、炭素あるいは硫黄等の微量元素の定量に好適である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、鉄鋼中の微量元素の分析を例にとり、図面を参照して具体的に説明する。図1は、鉄鋼中酸素あるいは窒素分析に用いる本発明に係る分析装置を、図2は鉄鋼中炭素あるいは硫黄の分析に用いる本発明に係る分析装置の一例を示す。上記例に示すように、本発明における分析に当たっては試料表面の汚染部を除去する予備処理と、予備処理された試料を再汚染のない状態で反応室に移して分析する2段階の処理がそれぞれ予備処理室4と反応室15に分けて行われる。

【0014】上記予備処理室4において、試料2にはその表面に不活性ガススパッタリング処理が施され、試料表面の汚染部が除去される。不活性ガスとしては、アル

ゴンをを用い、試料2を陰極側とし、予備処理室4の内壁5を陽極として減圧下でグロー放電スパッタリングによりイオン化されたアルゴンを試料表面に高速で衝突させてスパッタリング処理を行う。気体の圧力および電圧は所定時間内に試料表面の汚染が除去できるように選定すればよい。

【0015】上記スパッタリングに当たっては、試料のほぼ全表面に亘って同時にガススパッタリングを施し、試料表面の汚染部をほぼ同時に除去するようにする。これにより、試料を試料台上で反転させるなど煩雑な操作をおこなうことなく迅速かつ一様に汚染部の除去を行うことができ、分析時間の一層の短縮と精度の向上をはかることができる。具体的には、試料2を円錐形の支持棒20によって点支持することによって行うことができる。また、試料をその頂点あるいは稜線によって支持するなどの手段をとることができる。要するに、試料を支持する際に支持手段が試料を覆う面積を極力小さくすればよい。要求される分析精度にもよるが、支持棒20等が試料表面を覆う面積が試料全表面のほぼ10%以下であれば実用上問題がない。

【0016】上記スパッタリングにより表面汚染の除去された試料は、直接反応室15に移される。すなわち、大気等に触れさせることなく、反応室15へ移行させる。そのためには、予備処理室4と反応室15との間にスライドバルブ式のシャッター26を設け、両室間の雰囲気と同圧とした後、シャッター26を開いて試料2を反応室内に落下させるようにすればよい。

【0017】反応室に移された試料は分析目的に応じてキャリアガス(Ar、He、O<sub>2</sub>など)の気流中で加熱し、あるいは反応させて、微量元素をガス化させ、これを適切な検出装置32によって検出して定量する。例えば、酸素はグラファイトるつぼ中で、ArまたはHeをキャリアガスとして用いて、発生するCOガスを赤外線吸収法によって定量する。窒素はHeをキャリアガスとして加熱処理し、発生するN<sub>2</sub>ガスを熱伝導測定法によって定量する。炭素、いわゆる磁性るつぼ中で酸素ガスをキャリアガスとして燃焼させ、発生するCOあるいはSO<sub>2</sub>ガスを赤外線吸収法によって定量する。

【0018】上記分析方法を実施するための分析装置には図1、図2に示すように、予備処理室4を設ける。予備処理室4はアルゴンスパッタリングを完了するまではアルゴンガス源6からバルブ8を経由してアルゴンを導入し、排気ポンプ10によりバルブ12を経由して排気させるように構成されている。また、予備処理室4には、上部に開閉自在の試料投入口24、下部に前記反応室に通ずる開閉自在のスライドバルブ式のシャッター26を具備している。アルゴンは、切替バルブ28を通じて反応室15にも導かれるように構成されており、キャリアガスとして用いることもできるようになっている。また、シャッター26の開閉を容易にするため、アルゴ

ンを用いて予備処理室と反応室の雰囲気圧力を等しくすることもできる。

【0019】予備処理室4内には試料2を支持する試料押さえ20が進退自在に設けられており、試料2を把持しあるいは開放することが可能になっている。この試料押さえ20は試料をマイナス（-）に帯電させるため、導電性の物質により製作され、スパッタリング用電源22の陰極に接続されている。一方、予備処理室の内壁5は導線を介してスパッタリング用電源22の陽極に接続されている。

【0020】したがって、予備処理室4の試料投入口24を開いて試料2を試料押さえ20にセットし、スライドバルブ式のシャッター26を閉じ、バルブ8からアルゴンガスを導入し、排気ポンプ10を作動させて、所定圧力のアルゴン雰囲気とした後、スパッタリング用電源22から予備処理室4の内壁5および試料2の間に高電圧を印加すれば、両者間にグロー放電が起こり、試料2の表面は発生するアルゴンイオンによるスパッタリングにより清浄にされる。その際、試料押さえ20が図に示すように先端が尖った円錐形に構成されていれば、試料2は点支持され、スパッタリングによる汚染除去は試料全面に対し同時に行われることとなる。なお、すでに述べたように、試料2の支持手段は、支持手段が試料表面を覆う面積が十分に小さいもの、例えば10%以下となるようなものであれば、その手段を問うものではない。

【0021】反応室15は分析対象元素に応じて構成される。酸素または窒素の分析用には、内部にグラファイトるつぼ16とその加熱用電源30を備える。炭素、および硫黄の分析用には、磁性るつぼ17を備え、また試料の加熱のため高周波電源31を備える。本発明においては、上記反応室15は上部がシャッター26を介して予備処理室4に接続されており、また、キャリアガスが切替バルブ28を介して、予備処理室4および反応室15に導入されるようになっている。キャリアガスは、酸素分析の場合にはArまたはHeガス、窒素分析の場合にはHeガス、炭素または硫黄分析の場合にはO<sub>2</sub>ガスである。なお、酸素分析に際し、キャリアガスとしてArガスを用いる場合には、図1におけるHe導入管は不要となる。

【0022】本発明装置を用いて試料2を反応室15に移すに当たっては、切替バルブ28を操作して反応室15と予備処理室4との雰囲気、圧力が同一となるように、反応室15および予備処理室4にアルゴンガスまたはキャリアガスを充たしてシャッター26を開き、試料押さえ20を後退させて、試料2を反応室15内に落下させる。次いで、シャッター26を閉じ、切替バルブ28を操作してキャリアガスを流通させ、加熱用電源30または高周波電源31により試料2を加熱して抽出されたガスを検出装置32（ここでは赤外線吸収装置または熱伝導測定装置）に導き定量する。

【0023】上記構成により、スパッタリングにより表面の酸素など不純物の除去された試料2は、空気に触れることなく、予備処理室4から反応室15内に直接落下し、分析操作を受けることになる。例えば鋼中微量元素分析の場合には、試料は直接グラフアイトるつぼ16を有する反応室15中に落下し、該反応室15内で2,000～2,500℃に昇温され、微量元素はすべて炭素によって還元され、COガスとして公知の赤外線吸収装置によって定量される。

#### 10 【0024】

【実施例】図3は試料2の表面をアルゴンスパッタリングした後の試料表面をオージェ電子分光法により分析した結果であり、横軸は電子エネルギーレベルを示し、縦軸はオージェ微分スペクトルを表す。図3より明らかとなり、スパッタリングした後の試料2の表層部にはほとんど酸素が観測されないことから酸化膜による汚染が完全に除去されていることがわかる。

【0025】比較例として、前記と同様に予備処理した試料を大気中に1分間放置した後、深さ方向にオージェ電子分光法による分析結果を図4として示した。図4には高い値の酸素が検出されており、大気暴露により試料表面が再酸化されたことがわかる。これにより、酸素分析値に1ppm程度の誤差が生ずることが確認された。

【0026】なお、本発明の実施例を鉄鋼中の微量元素の高精度分析方法および装置について説明したが、上記方法及び装置は鉄鋼以外の他の金属についても適用できることが明らかである。その場合、分析対象金属および分析元素によって反応室を含む分析装置を適宜選択し本発明に係る予備処理室と結合させることができる。

#### 30 【0027】

【発明の効果】本発明は金属中微量元素の分析に当り、不活性ガススパッタリング現象を利用し試料全表面の汚染部の除去を同時に行い、これを直接反応室に導入することとしたから、再汚染のおそれがなく、金属中微量元素の定量を高精度かつ迅速に遂行することができる。また、本発明を利用することにより金属中の微量元素の影響を正確に知ることができるようになり、今後の高純度材料の開発に著しく寄与できる。

#### 40 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による鉄鋼中微量元素または窒素の分析装置の模式図の1例である。

【図2】本発明による鉄鋼中微量元素炭素または硫黄の分析装置の模式図の1例である。

【図3】本発明により処理された試料をオージェ電子分光法にて分析した結果である。

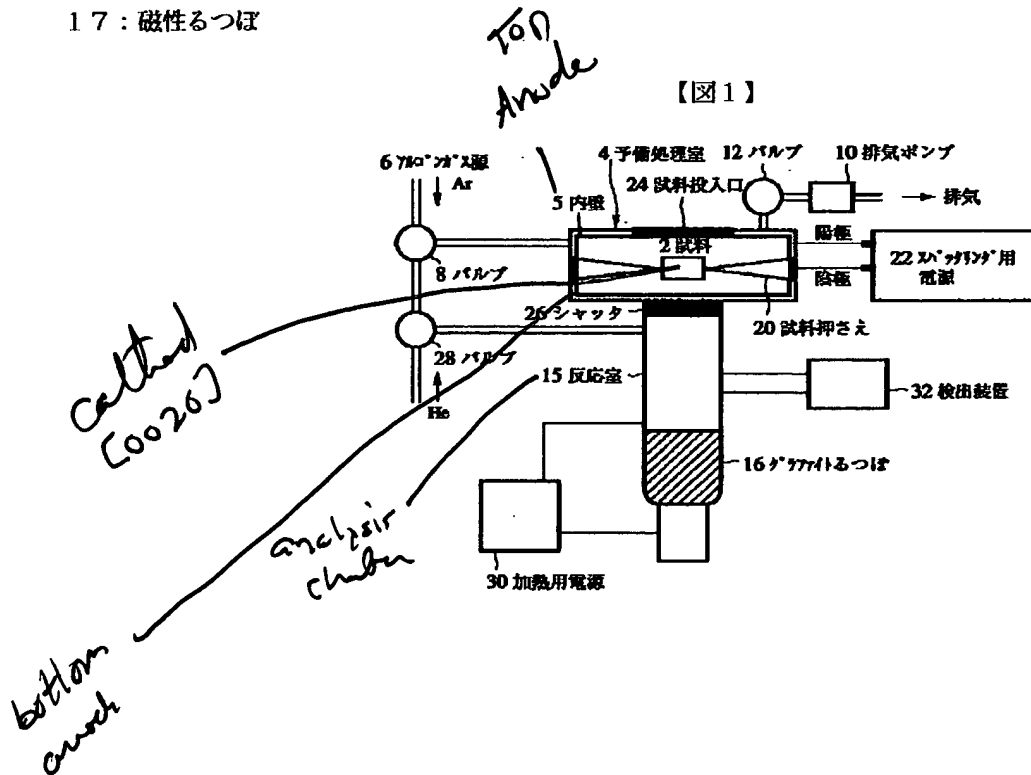
【図4】本発明に従う予備処理後、試料を大気中に1分間放置した後、オージェ電子分光法によって分析した結果である。

#### 50 【符号の説明】

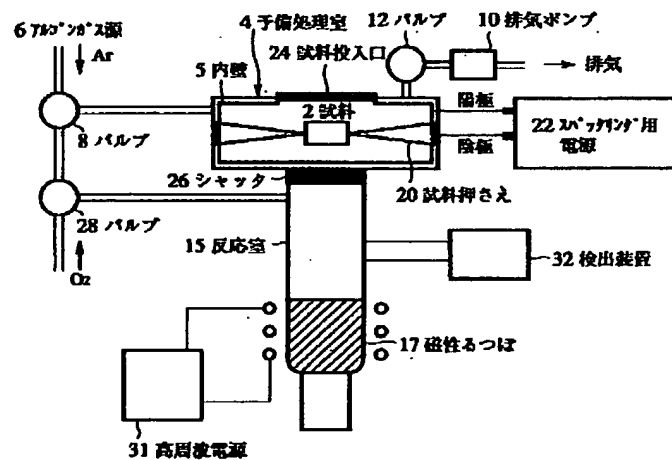
- 2: 試料  
4: 予備処理室  
5: 内壁  
6: アルゴンガス源  
8、12: バルブ  
10: 排気ポンプ  
15: 反応室  
16: グラファイトるつぼ  
17: 磁性るつぼ

- 20: 試料押さえ  
22: スパッタリング用電源  
24: 試料投入口  
26: シャッター  
28: バルブ  
30: 加熱用電源  
31: 高周波電源  
32: 検出装置

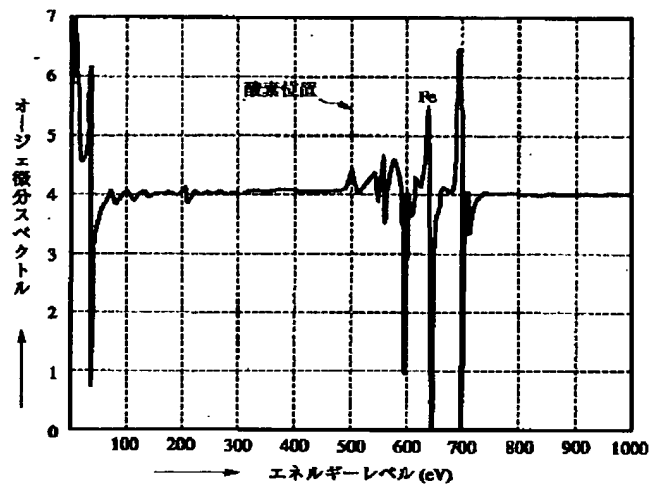
【図1】



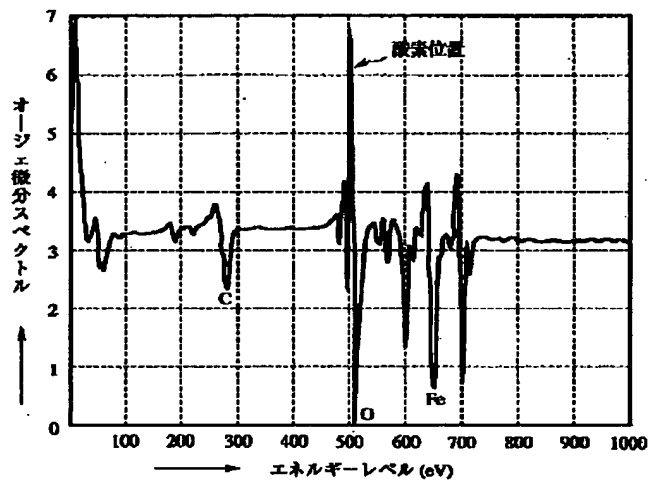
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 31/00

識別記号

F I

G 0 1 N 1/28

G

(72)発明者 安原 久雄  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 志村 眞  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 安彦 兼次  
宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9

(72)発明者 森本 行俊  
東京都品川区西五反田3-9-23 日本ア  
ナリスト株式会社内



**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The high precision analytical method of the trace element in a metal characterized by performing inert gas sputtering processing to a sample front face, and having the phase of this sample of removing the pollution section of all front faces almost simultaneous mostly, and the phase which moves the sample after the aforementioned sputtering processing end to a direct-reaction room, and carries out determination of the trace element in the preliminary processing interior of a room of the inert gas ambient atmosphere.

[Claim 2] It is the high precision analytical method of the trace element in a metal according to claim 1 characterized by performing inert gas sputtering processing by carrying out point support of the sample by conductive sample presser foot.

[Claim 3] A trace element is the high precision analytical method of the trace element in a metal according to claim 1 or 2 characterized by being the oxygen, the nitrogen, the carbon, or sulfur in steel.

[Claim 4] The preliminary processing room which removes the surface-contamination section of a sample by inert gas sputtering, It consists of the detection equipment which carries out analysis determination of the gas drawn from the reaction chamber which gasifies the trace element in the sample removed in the surface-contamination section in this preliminary processing room, and this reaction chamber. the aforementioned preliminary processing room The high precision analysis apparatus of the trace element in a metal characterized by coming to provide the shutter which can be opened and closed, and which passes to the sample input port which can be freely opened and closed in the upper part, and the lower part in the aforementioned reaction chamber, and connecting the power for sputtering, and the source of inert gas.

[Claim 5] A preliminary processing room is the high precision analysis apparatus of the trace element in a metal according to claim 4 characterized by coming to have the sample presser foot which carries out point support of the sample and is maintained to a cathode side, and the internal-surface-of-parietal-bone wall maintained at an anode plate side.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the high precision analytical method and equipment of the trace element in a metal, especially compares the oxygen, the nitrogen, the carbon, and sulfur in steel with a conventional analytical method and conventional equipment, and relates to the simple analytical method and simple equipment which can moreover carry out determination with high degree of accuracy quickly.

[0002]

[Description of the Prior Art] The trace element in a metal especially the oxygen in steel, nitrogen, carbon, and sulfur need exact quantitative analysis, in order to affect [ big ] material properties, such as ductility and workability. Especially, in connection with high-grade-izing of steel, importance comes to be attached to these trace elements in steel, and it is asked for the simple analytical method and simple analysis apparatus highly precise and quick moreover in recent years.

[0003] However, it has become very important to remove certainly the pollution section on the front face of a sample before analysis for the exact analysis as high-grade-ization of steel progresses. For example, in oxygen analysis, unless it removes beforehand the scaling object by the circumference ambient atmosphere, such as the organic substance which stuck to the front face, and carbon dioxide gas, the atmospheric air, an exact analysis value cannot be acquired. Therefore, in the inert gas synchysis-infrared absorption method used as a minute amount oxygen analysis method in steel in recent years, an electrolytic polishing and chemical polishing using the acid etc. as a pretreatment method of the pollution section elimination on the front face of a sample are reported.

[0004] For example, while JP,60-18759,A is made to hold the charge of a sample offering for analyzing the oxygen in steel in a coil, the pretreatment method of the charge of the oxygen analysis sample offering in steel characterized by carrying out \*\* ON of the reducing gas into this coil, heating at 500 degrees C or more in this reducing gas ambient atmosphere, and carrying out reduction processing of the aforementioned charge front face of a sample offering is indicated by it.

[0005] However, since a sample front face is again polluted by a sample surface contamination or a reoxidation by sample washing etc. by the time it measures by the analyzer from the time of pretreatment etc. even if it removes surface adhesion contamination by the above-mentioned technique, an error arises in ppm level or the quantitative analysis not more than it. Adsorption and oxidization of the ambient atmosphere tend to happen at an instant, and, especially as for the pure iron front face, the cure against elimination of the pollution section is desired strongly.

[0006] In order to solve this problem, to JP,3-150462,A In the technique of performing the electrolytic polishing of a sample as pretreatment in case the heating extraction of the minute amount oxygen in steel is carried out and it is measured The minute amount oxygen analytical method of the steel characterized by performing a preheating before the amount measurement of oxygen at 1200 degrees-C or more temperature of 1400 degrees C or less to JP,6-148170,A The minute amount oxygen analytical method in the steel characterized by carrying out the heating extraction of the minute amount oxygen after grinding and in this sample for a steel sample front face by the grinder, the file, etc., and performing a preheating at the temperature of 1400 degrees C or less of \*\*s is indicated.

[0007] Moreover, the Iron and Steel Institute of Japan meeting magazine, CAMP-ISIJ In Vol.5(1992)-440 The technique heating for 450 degree-Cx 10 minutes removes surface adhesion carbon is indicated. Moreover, the carbon test sample for chemical analysis in a metal is put on a sample base at JP,8-211043,A, the contamination on the front face of a sample is removed by the spatter by electric discharge under the pure gas of the low voltage force in a processing container, and the method of transporting to an analysis apparatus as it is, and analyzing a trace element is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, technique given [ aforementioned ] in JP,3-150450,A The oxidizing zone formed in the front face after an electrolytic polishing only by only removing the surface oxygen by survival of electrolytic-polishing liquid is unremovable. moreover, technique given in JP,6-148170,A Although the reduction elimination of the surface oxygenation object formed at the time of grinder grinding is carried out by the reaction with C of a crucible A reduction reaction seldom happens, even if it occurs temporarily before sample lysis, it is limited only to the site in contact with a crucible, and it has the problem that the decontamination by the reduction reaction on the whole front face of a sample is not expectable. Furthermore, how heating for 450 degree-Cx 10 minutes removes surface adhesion oxygen is looked like graphite-izing of the organic substance at the time of low-temperature heating, and decarbonization of a \*\*\*\*\* surface layer

], and the problem that analysis precision falls more remains.

[0009] On the other hand, although there are no above problems in technique given in JP,6-148170,A, a sample must be rotated or inverted on a sample base to make it rear-face clarification of the sample put on the sample base, and while operation becomes complicated and elimination of a uniform surface contamination becomes difficult, there is a problem that quick processing cannot be performed in it.

[0010] this invention -- the analytical method of the above-mentioned minute amount oxygen in a metal, and the fault of the conventional technique about equipment -- taking an example -- the trace element in a metal -- simplicity -- quick and high degree of accuracy -- a reliability -- it aims at offering the means which can be analyzed highly

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, suppose that inert gas sputtering processing is performed for the analytical method of the trace element in a metal to the preliminary processing interior of a room of the inert gas ambient atmosphere on a sample front face, and it has the phase of this sample of removing the pollution section of all front faces almost simultaneous mostly, and the phase which moves the sample after the aforementioned sputtering processing end to a direct-reaction room, and carries out determination of the trace element to this invention. Moreover, in that case, it makes it suitable to perform inert gas sputtering processing by carrying out point support of the sample by conductive sample presser foot, and much more highly-precise-izing of the trace element analysis in a metal and speeding up are attained.

[0012] Moreover, the preliminary processing room where this invention removes the surface-contamination section of a sample for the analysis apparatus of the above-mentioned trace element in a metal by inert gas sputtering. The reaction chamber which gasifies the trace element in the sample removed in the surface-contamination section in this preliminary processing room. It shall consist of the detection equipment which carries out analysis determination of the gas drawn from this reaction chamber. and the aforementioned preliminary processing room It shall come to provide the shutter which can be opened and closed and which passes to the sample input port which can be freely opened and closed in the upper part, and the lower part in the aforementioned reaction chamber, and the power for sputtering and the source of inert gas shall be connected. In the above-mentioned equipment, a preliminary processing room carries out point support of the sample, it makes it suitable to come to have the \*\*\*\*\* presser foot maintained to a cathode side, and the internal-surface-of-parietal-bone wall maintained at an anode plate side, and, furthermore, the aforementioned analytical method is made to be performed with high degree of accuracy certainly. In addition, especially this invention is suitable for the determination of trace elements, such as oxygen in steel, nitrogen, carbon, or sulfur.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, analysis of the trace element in steel is concretely explained for the gestalt of operation of this invention with reference to a drawing for an example. An example of the analysis apparatus which drawing 2 requires for this invention used for analysis of the carbon in steel or sulfur in the analysis apparatus concerning this invention which uses drawing 1 for the oxygen in steel or nitrogen analysis is shown. As shown in the above-mentioned example, processing of two phases of moving the sample by which preliminary processing was carried out to a reaction chamber, and analyzing it as preliminary processing which removes the pollution section on the front face of a sample in the analysis in this invention in the status that there is no resoiling divides into the preliminary processing room 4 and the reaction chamber 15, respectively, and is performed.

[0014] In the above-mentioned preliminary processing room 4, inert gas sputtering processing is performed to a sample 2 on the front face, and the pollution section on the front face of a sample is removed. The argon which makes a sample 2 a cathode side, uses the wall 5 of the preliminary processing room 4 as an anode plate, using an argon as inert gas, and was ionized by glow discharge sputtering under reduced pressure is made to collide with a sample front face at high speed, and sputtering processing is performed. What is necessary is just to select a gaseous pressure and a gaseous voltage so that the contamination on the front face of a sample can be removed within predetermined time.

[0015] if it gets poisoned by the above-mentioned sputtering -- a sample -- all front faces are covered mostly, gas sputtering is performed simultaneously, and the pollution section on the front face of a sample is removed almost simultaneous The pollution section can be removed quickly and uniformly, without this performing complicated operations, such as reversing a sample on a sample base, and much more compaction of analysis time and the enhancement in precision can be aimed at. Specifically, it can carry out by carrying out point support of the sample 2 by the bearing bar 20 of a cone. Moreover, the means of supporting a sample by the summit or ridgeline can be taken. In short, in case a sample is supported, a support means should just make wrap area small for a sample as much as possible. Although based also on the analysis precision demanded, if a bearing bar 20 etc. is [ wrap area ] about 10% or less of a sample all front face about a sample front face, it is satisfactory practically.

[0016] The sample from which the surface contamination was removed by the above-mentioned sputtering is moved to the direct-reaction room 15. That is, it is made to shift to a reaction chamber 15, without making the atmospheric air etc. touched. For that purpose, after forming the shutter 26 of a slide-valve formula between the preliminary processing room 4 and the reaction chamber 15 and making the ambient atmosphere between both \*\*s into this \*\*, to open a shutter 26 and what is necessary is just made to drop a sample 2 in a reaction chamber.

[0017] The sample moved to the reaction chamber is heated in the drafts (Ar, helium, O<sub>2</sub>, etc.) of carrier gas according to the analysis purpose, or make it react, makes a trace element gasify, and detects and carries out determination of this with the

suitable detection equipment 32. For example, oxygen carries out determination of the CO gas which occurs in a graphite crucible, using Ar or helium as carrier gas with an infrared absorption method. Nitrogen heat-treats helium as carrier gas, and is generated. Determination of the N<sub>2</sub> gas is carried out with a heat-conduction measuring method. Carbon and sulfur burn oxygen gas as carrier gas in a magnetic crucible, and carry out determination of occurring CO or SO<sub>2</sub> gas with an infrared absorption method.

[0018] As shown in drawing 1 and the drawing 2, the preliminary processing room 4 is established in the analysis apparatus for enforcing the above-mentioned analytical method. The preliminary processing room 4 introduces an argon via a bulb 8 from the source 6 of argon gas until it completes argon sputtering, and it is constituted so that it may be made to exhaust via a bulb 12 with the exhaust air pump 10. Moreover, the shutter 26 of the slide-valve formula which can be opened and closed and which passes to the sample input port 24 which can be freely opened and closed in the preliminary processing room 4 at the upper part, and the lower part in the aforementioned reaction chamber is provided. The argon is constituted so that it may be led also to a reaction chamber 15 through the change bulb 28, and it can also be used now as carrier gas. Moreover, since opening and closing of a shutter 26 are made easy, the ambient-pressure force of a preliminary processing room and a reaction chamber can also be made equal using an argon.

[0019] In the preliminary processing room 4, the sample presser foot 20 which supports a sample 2 is formed free [ an attitude ], and it is enabled to grasp or open a sample 2. Since this sample presser foot 20 electrifies a sample in minus (-), it is manufactured with the conductive matter and connected to the cathode of the power for sputtering 22. On the other hand, the wall 5 of a preliminary processing room is connected to the anode plate of the power for sputtering 22 through lead wire.

[0020] Therefore, open the sample input port 24 of the preliminary processing room 4, and a sample 2 is set to the sample presser foot 20. Close the shutter 26 of a slide-valve formula and argon gas is introduced from a bulb 8. If the high voltage is impressed between the wall 5 of the preliminary processing room 4, and the sample 2 from the power for sputtering 22 after operating the exhaust air pump 10 and considering as the argon ambient atmosphere of a predetermined pressure Glow discharge happens among both and the front face of a sample 2 is made pure by sputtering by the occurring argon ion. If constituted by the cone in which the nose of cam sharpened as the sample presser foot 20 showed in drawing in that case, point support of the sample 2 will be carried out, and the decontamination by sputtering will be simultaneously performed to the whole sample surface. In addition, so that, as for the support means of a sample 2, wrap area may fully become a parvus less than thing, for example, 10%, about a sample front face, if, as already stated, a support means will not ask the means.

[0021] A reaction chamber 15 is constituted according to the element for analysis. The interior is equipped with the graphite crucible 16 and its power for heating 30 for analysis of oxygen or nitrogen. Carbon and sulphuric analysis are equipped with the magnetic crucible 17, and they are equipped with RF generator 31 for heating of a sample. In this invention, the upper part is connected to the preliminary processing room 4 through the shutter 26, and carrier gas introduces the above-mentioned reaction chamber 15 into the preliminary processing room 4 and the reaction chamber 15 through the change bulb 28. In oxygen analysis, in Ar or helium gas, and nitrogen analysis, carrier gas is O<sub>2</sub> gas in helium gas, carbon, or sulfur analysis. In addition, in using Ar gas as carrier gas in case of oxygen analysis, helium introduction spool in drawing 1 becomes unnecessary.

[0022] In moving a sample 2 to a reaction chamber 15 using this invention equipment, argon gas or carrier gas is filled in the reaction chamber 15 and the preliminary processing room 4, a shutter 26 is opened, the sample presser foot 20 is retreated; and a sample 2 is dropped in a reaction chamber 15 so that the change bulb 28 may be operated and the ambient atmosphere of a reaction chamber 15 and the preliminary processing room 4 and a pressure may become the same. Subsequently, a shutter 26 is closed, the change bulb 28 is operated, carrier gas is circulated, and determination of the gas which heats a sample 2 by the power for heating 30 or RF generator 31, and was extracted is drawn and carried out to the detection equipment 32 (here infrared-absorption equipment or a heat-conduction measuring device).

[0023] By the above-mentioned configuration, without touching air, the sample 2 from which impurities, such as surface oxygen, were removed by sputtering will fall directly in a reaction chamber 15 from the preliminary processing room 4, and will receive analysis operation. For example, in the minute amount oxygen analysis in steel, a sample falls all over the reaction chamber 15 which has the direct graphite crucible 16, a temperature up is carried out to 2,000-2,500 degrees C in this reaction chamber 15, it is returned by carbon and determination of all the minute amount oxygen is carried out by well-known infrared-absorption equipment as CO gas.

[0024]

[Example] Drawing 3 is the result of analyzing a sample front face after carrying out argon sputtering of the front face of a sample 2 by the Auger electron spectroscopy, a quadrature axis shows an electronic energy level and an axis of ordinate expresses the Auger differential spectrum. A passage clearer than drawing 3, since oxygen is hardly observed by the cortex section of the sample 2 after carrying out sputtering, it turns out that contamination by the oxide film is removed completely.

[0025] After leaving the sample which carried out preliminary processing like the above as an example of a comparison for 1 minute in the atmospheric air, the analysis result by the Auger electron spectroscopy was shown in the depth orientation as drawing 4. The oxygen of a high value is detected in drawing 4, and it turns out that the reoxidation of the sample front face was carried out by atmospheric-air exposure. Thereby, it was checked that an about 1 ppm error arises in an oxygen analysis value.

[0026] In addition, it is clear that the above-mentioned technique and equipment can apply it about other metals other than steel although the example of this invention was explained about the high precision analytical method and equipment of

minute amount oxygen in steel. In this case, it can be made to combine with the preliminary processing room which chooses the analysis apparatus containing a reaction chamber suitably, and starts this invention by the metal for analysis, and the analytical element.

[0027]

[Effect of the Invention] In analysis of the trace element in a metal, this invention uses an inert gas sputtering phenomenon, removes the pollution section of a sample all front face simultaneously, since this is introduced into a direct-reaction room, does not have fear of resoiling and can execute with high precision and quickly the minute amount determination of oxygen in a metal. Moreover, by using this invention, the influence of the trace element in a metal can be correctly known now, and it can contribute to a development of a future high-grade material remarkably.

---

[Translation done.]